

REC'D 16 NOV 1999

WIPO PCT

KONINKRIJK DER



NEDERLANDEN

EU

Bureau voor de Industriële Eigendom



This is to declare that in the Netherlands on October 21, 1998 under No. 1010367,  
in the name of:

**AKZO NOBEL N.V.**

in Arnhem

a patent application was filed for:

"Waterdampdoorlatende thermoplastische polyurethaanfilm",

("Water vapour permeable thermoplastic polyuethane film")

and that the documents attached hereto correspond with the originally filed documents.

PRIORITY DOCUMENT

Rijswijk, October 12, 1999.

In the name of the president of the Netherlands Industrial Property Office

i.d.

A.W. van der Kruk.

Uittreksel

Geclaimd wordt een niet poreuze, waterdichte film met een waterdampdoorlaatbaarheid van ten minste 1000 g/m<sup>2</sup> dag bepaald bij 30°C en 50% RV volgens ASTM E96-66 op basis van een thermoplastisch polyurethaan dat is samengesteld uit een polyetherglycol, een polyisocyanaat en een ketenverlenger, bij een verhouding NCO tot actief waterstofatoom van 0,9 tot 1,2, waarbij het polyurethaan is samengesteld uit:

- 10 a) 40 tot 52 gew.% polyetherglycol, berekend als polyethyleenoxideglycol, met een gemiddeld molecuulgewicht van 800 tot 4000,
- b) 30 tot 45 gew.% polyisocyanaat, berekend als 4,4'-difenylnmethaan diisocyanaat,
- 15 c) 0,5 tot 10 gew.% aralifatisch diol met de formule
 
$$\begin{array}{ccc} \text{Q} & & \text{Q} \\ | & & | \\ \text{H}(\text{OHC}-\text{CH}_2)_m\text{O}-\text{C}_6\text{X}_4-(\text{Y})_k-\text{C}_6\text{X}_4-\text{O}-(\text{CH}_2\text{CHO})_n\text{H} \end{array}$$
 waarin  $k = 0$  of  $1$ , waarbij als  $k = 1$ , Y een methyleen of isopropylideengroep voorstelt,
   
 20 Q de betekenis heeft van een H-atoom of van een CH<sub>3</sub>-groep, C<sub>6</sub>X<sub>4</sub> van een fenyleengroep waarin X is waterstof of een chloor of broomatoom en m en n onafhankelijk van elkaar een geheel getal  $\geq 1$  voorstellen, waarbij  $m + n \leq 10$ , en
- 25 d) 5 tot 20 gew.% laagmoleculaire ketenverlenger, berekend als 1,4-butaandiol, verminderd met de hoeveelheid aralifatisch diol.

Tevens wordt de toepassing van deze films geclaimd in regenkleding, schoenen, tenten, stoelen, als matrasovertrek, als spijkerdoek (underslating), in kleding voor medische toepassingen en voor de vervaardiging daaruit van wondbedekkingsmateriaal.

**Waterdampdoorlatende thermoplastische polyurethaanfilm**

- De uitvinding heeft betrekking op een niet poreuze, waterdichte film met een waterdampdoorlaatbaarheid van ten minste  $1000 \text{ g/m}^2$  dag bepaald bij
- 5 30°C en 50% RV volgens ASTM E96-66 op basis van een thermoplastisch polyurethaan dat is samengesteld uit een polyetherglycol, een polyisocyaan
- 10 at en een ketenverlenger, bij een verhouding NCO tot actief waterstofatoom van 0,9 tot 1,2, alsmede op de toepassing van een dergelijke film in regenkleding en tenten, als matrasovertrek, als spijkerdoek (underslating) bij dakbedekkingen, bij de vervaardiging van waterdichte schoenen, bij de vervaardiging van stoelen, in het bijzonder autostoelen, in kleding voor medische toepassingen en voor de vervaardiging daaruit van wondbedekkingsmateriaal.
- 15 Niet poreuze, waterdichte en waterdampdoorlatende films op basis van een thermoplastisch polyetherurethaan van bovengenoemde samenstelling met een waterdampdoorlaatbaarheid van ten minste  $1000 \text{ g/m}^2$  dag zijn bekend uit JP-A-09 157 409. Bij de bereiding van het polyurethaanhars wordt geen gebruik gemaakt van oplosmiddelen. Door de aanwezigheid van een zeer
- 20 hoog percentage aan polyethyleenoxideglycol wordt een polymeer verkregen dat in filmvorm een zeer hoge waterdampdoorlaatbaarheid bezit, doch tegelijkertijd in hoge mate verkleeft. Bovendien is gebleken dat de waterdichtheid van films met de daarin beschreven samenstelling voor een groot aantal toepassingen te wensen overlaat. Ook het smeltpunt van
- 25 polyurethanen van de daarin beschreven samenstelling is veelal te laag voor toepassing in een groot aantal van de hiervoor genoemde toepassingen.
- 30 Door de uitvinding wordt thans voorzien in niet poreuze thermoplastische polyurethaan films met een hoge waterdampdoorlaatbaarheid, een bevredigende waterdichtheid en een voldoende hoog smeltpunt om bij

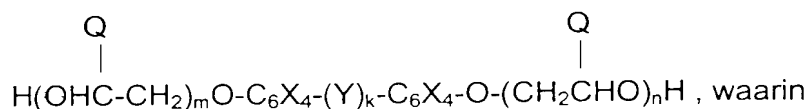
toepassing in bijvoorbeeld kleding bij hogere temperatuur te kunnen worden gereinigd.

De uitvinding bestaat hieruit dat in een thermoplastische polyurethaan film van het in de aanhef genoemde bekende type het polyurethaan is samengesteld uit:

a) 40 tot 52 gew.% polyetherglycol, berekend als polyethyleenoxideglycol, met een gemiddeld molecuulgewicht van 800 tot 4000 en een atomaire verhouding van koolstof tot zuurstof tussen 2,0 en 4,3, waarbij ten minste 30 gew.% van het polyurethaan wordt gevormd door een polyetherglycol met een atomaire verhouding van koolstof tot zuurstof tussen 2,0 en 2,4,

b) 30 tot 45 gew.% polyisocyanaat, berekend als 4,4'-difenylmethaan diisocyanaat,

c) 0,5 tot 10 gew.% aralifatisch diol met de formule



, waarin  $k = 0$  of  $1$ , waarbij als  $k = 1$ , Y een methyleen of isopropylideengroep voorstelt,

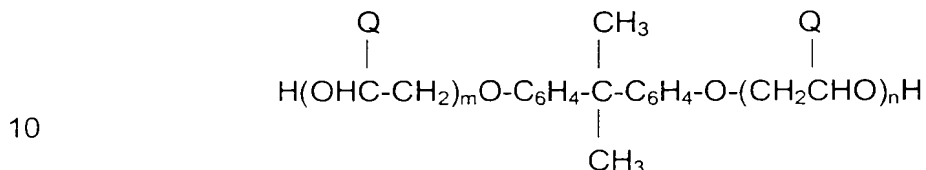
Q de betekenis heeft van een H-atoom of van een  $\text{CH}_3$ -groep,  $\text{C}_6\text{X}_4$  van een fenyleengroep waarin X is waterstof of een chloor of broomatoom en m en n onafhankelijk van elkaar een geheel getal  $\geq 1$  voorstellen, waarbij  $m + n \leq 10$ , en

d) 5 tot 20 gew.% laagmoleculaire ketenverlenger, berekend als 1,4-butaandiol, verminderd met de hoeveelheid aralifatisch diol.

Verrassenderwijs is gebleken dat polyurethaan films van bovengenoemde samenstelling een goede balans vertonen voor wat betreft smeltpunt, waterdampdoorlaatbaarheid, waterdichtheid en verkleefing. Bovendien kunnen door toepassing van een gehalogeneerd aralifatisch diol films worden verkregen met brandwerende eigenschappen.

Er zij opgemerkt, dat thermoplastische polyurethanen met een verhoogd smeltpunt door opname daarin van een verbinding op basis van een geëthoxyleerd en/of gepropoxyleerd bisfenol A op zichzelf bekend zijn uit de Japanse octrooipublikaties JP-A-55-54320 en JP-A-4-45117.

- 5 In eerstgenoemde publikatie wordt een polyurethaan beschreven waarin een verbinding met de formule



- is opgenomen. Voor de betekenis van n en m wordt daarin een geheel getal van 2 tot 30 opgegeven, terwijl Q de betekenis heeft van een CH<sub>3</sub> groep of een waterstofatoom en C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> van een fenyleengroep. In de voorbeelden worden alleen diolen genoemd met een gemiddeld molecuulgewicht van 1800 tot 2000. Deze verbindingen hebben evenwel geen smeltpuntverhogend effect, doch alleen een gunstig effect op algemene fysische eigenschappen zoals bestandheid tegen degradatie onder invloed van UV-licht, vergeling en verkleving. Ook wordt daarin geen melding gemaakt van de mogelijke toepassing van polyethyleenoxideglycol voor de vervaardiging van waterdampdoorlatende films.
- 15
- 20

- In laatstgenoemde publikatie is eveneens sprake van een polyurethaan waarin een diol overeenkomstig eerstgenoemde formule is opgenomen. Daarmee wordt beoogd een minder bros polymeer te verkrijgen dat zich gemakkelijker laat spuitgieten. Teneinde een polymeer van voldoende hardheid te verkrijgen mag het molecuulgewicht van een eventueel daarin opgenomen polyalkyleenoxideglycol niet meer dan 800 bedragen. Van de vervaardiging van films is derhalve geen sprake, laat staan van waterdichte en tegelijkertijd waterdampdoorlatende films.
- 25

30

Bij voorkeur bestaan de glycolen met een lange keten geheel uit polyethyleenoxideglycol. In sommige gevallen kan het gewenst zijn dat willekeurige of blokcopolymeren van epoxyethaan met ondergeschikte

hoeveelheden van een tweede epoxyalkaan worden gebruikt. In het algemeen maakt het tweede monomeer minder dan 40 mol% van de polyalkyleenoxideglycolen en bij voorkeur minder dan 20 mol% uit. Geschikte voorbeelden van tweede monomeren zijn 1,2- en 1,3-epoxypropan, 1,2-epoxybutaan en tetrahydrofuran. Het is eveneens mogelijk dat mengsels van polyethyleenoxideglycol, zoals poly-1,2-propyleenoxideglycol of polytetramethyleenoxideglycol worden gebruikt.

Toepassing van een polyalkyleenoxideglycol met een molecuulgewicht van 800 of lager gaat in het algemeen ten koste van de waterdampdoorlaatbaarheid, terwijl dan bovendien minder soepele films worden verkregen. Toepassing van een polyalkyleenoxideglycol met een molecuulgewicht van meer dan 4000 kan problemen opleveren ten gevolge van fasescheiding.

Vooralsnog zijn zeer goede resultaten verkregen bij toepassing van een polyalkyleenoxideglycol met een gemiddeld molecuulgewicht van 1000 tot 3000.

De beste resultaten zijn tot nu toe verkregen bij toepassing van een polyalkyleenoxide glycol met een molecuulgewicht van ongeveer 2000.

De hoeveelheid polyetherglycol kan binnen ruime grenzen variëren. De beste resultaten worden in het algemeen verkregen bij een gewichtspercentage tussen 41 en 50.

De hoeveelheid aralifatisch diol varieert, afhankelijk van de betekenis van Q, X, m en n tussen 0,5 en 10 gew.%, doch bij voorkeur tussen 1 en 8 gew.%.

Zeer goede resultaten werden verkregen bij toepassing van een aralifatisch diol volgens bovenstaande formule waarin  $k = 1$ , Y een isopropylideengroep voorstelt en Q en X de betekenis hebben van een H-atoom en  $m$  en  $n = 1$ .

polaire organische oplosmiddelen zoals dimethylformamide, dimethylacetamide, diethylformamide, dimethylsulfoxide, hexamethylfosforamide, tetramethyleenurea en N-methyl-2-pyrrolidon. Na verdamping van het oplosmiddel en desgewenst verdere uitharding van het polymeer aan de lucht wordt een film verkregen met een waterdampdoorlaatbaarheid, die zowel afhankelijk is van de samenstelling van het polymeer, alsook van de filmdikte. Bij elke gekozen filmdikte dient de waterdampdoorlaatbaarheid steeds ten minste  $1000 \text{ g/m}^2 \text{ dag}$  te bedragen. In het algemeen worden zeer goede resultaten verkregen bij toepassing van een polymeerfilm met een dikte tussen 5 en  $35 \text{ }\mu\text{m}$ . Optimale resultaten worden verkregen met een polymeerfilm van 5 tot  $20 \text{ }\mu\text{m}$  dik.

Bij de industriële bereiding van de thermoplastische polyurethanen te gebruiken bij de vervaardiging van de films volgens de uitvinding gaat men gewoonlijk als volgt te werk. Het polyol, de ketenverlenger en het polyisocyaanat worden vanuit aparte (roer)tanks gedoseerd in een van een roerder voorziene menginrichting en vandaar naar een dubbelschroef (meng)extruder geleid, waarbij er zorg voor wordt gedragen dat de totale verblijftijd van het mengsel in de menginrichting en de dubbelschroef(meng)extruder ten hoogste 2 à 3 minuten bedraagt. Aansluitend op de extruder volgt een granulator die de polymersmelt onder gelijktijdige afkoeling versnijdt tot verwerkbare korrels.

Desgewenst kan bij de bereiding van het polyurethaan gebruik worden gemaakt van een katalysator, bijvoorbeeld op basis van tin. De daarvan op te nemen hoeveelheid varieert gewoonlijk van 20 tot 2000 ppm berekend op het totaal van aan de reactie deelnemende componenten. De temperatuur waarmee bovengenoemde additiereacties plaatsvinden wordt bij voorkeur zo laag mogelijk gehouden teneinde te voorkomen dat ongewenste nevenreacties optreden die gepaard gaan met de vorming van allophanaat, biureet en triisocyaatgroepen. Door deze nevenreacties

treedt vertakking en/of verknoping van het polymeer op, hetgeen resulteert in een achteruitgang van de algemene fysische eigenschappen.

Tijdens de polyurethaanbereiding kunnen op ieder moment van de bereiding toevoegingen in het reactiemengsel worden opgenomen zoals  
5 pigmenten, vulmiddelen, stabilisatoren, antioxidanten, kleurstoffen en vlamdovers.

De vervaardiging van films uit de onderhavige polyetherurethanen geschiedt op op zichzelf uit de techniek bekende wijze, zoals beschreven in  
10 Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology 9 (1966), pp. 232-241. Door blaasextrusie kunnen films worden verkregen met een dikte tussen 5 en 35  $\mu\text{m}$ .

De voorkeur gaat echter uit naar vlakfilms verkregen door vlakextrusie op een gekoelde wals. Daarbij verdient het de voorkeur de temperatuur van de  
15 wals te kiezen tussen 75 en 185°C zoals beschreven in het Amerikaanse octrooischrift 3 968 183. Teneinde plakken van de film op de wals tegen te gaan, wordt veelal een "non-blocking"agens toegevoegd, zoals microtaal en/of silica, bijvoorbeeld diatomeeënaarde.

Indien de vervaardiging van laminaten voorop staat, bestaat ook de  
20 mogelijkheid van extrusiecoaten, waarbij laminaat en film gelijktijdig worden gevormd.

Teneinde de uiteindelijke verkleving van de verkregen films te voorkomen wordt de verkregen vlakfilm opgewikkeld tezamen met LDHD-polyethyleenfilm.

25

Voor de vervaardiging van waterdichte regenkleding of tenten volgens de onderhavige uitvinding worden zeer goede resultaten verkregen met polyurethaan films vervaardigd door vlak- en/of blaasextrusie met een waterdichtheid van ten hoogste 400 ml/m<sup>2</sup>.24 uur.

30

Gebleken is dat de polyurethaan films volgens de uitvinding eveneens zeer geschikt zijn bij de vervaardiging van stoelen, in het bijzonder autostoelen.



Films die zijn vervaardigd uit een polyurethaan waarin een gehalogeneerd aralifatisch diol zoals polyoxypropyleen(2.4) 2,2-bis(4-hydroxy-3,5-dibromofenyl)propan of polyoxyethyleen(2.2) 2,2-bis(2,3,5,6-tetrabromo-4-hydroxyfenyl)propan is opgenomen, bezitten brandwerende eigenschappen en zijn daarmee bij uitstek geschikt voor de vervaardiging van de bekleding van vliegtuigstoelen.

Een andere eveneens belangrijke toepassing is de vervaardiging van waterdichte schoenen, in het bijzonder sportschoenen.

10

Een andere toepassing die thans met de films volgens de onderhavige uitvinding mogelijk is geworden, is de vervaardiging van matrasovertrekken. De bekende matrasovertrekken van waterdampdoorlatende films op basis van copolyetheresters bezitten weliswaar een hoge waterdampdoorlaatbaarheid, doch deze zijn niet geschikt voor meermalige toepassing en daarmee te duur voor toepassing in hotels, ziekenhuizen e.d. wegens de te geringe bestandheid van copolyetherester films tegen hydrolytische afbraak bij herhaaldelijk steriliseren. De bekende films op basis van copolyetheresteramiden zijn daartoe evenmin geschikt, niet alleen vanwege de aanwezigheid van een gemakkelijk hydrolyseerbare estergroep, doch ook vanwege het feit dat de commercieel verkrijgbare films die uit deze polymeren zijn vervaardigd een te laag smeltpunt bezitten.

25 De uitvinding zal nu worden toegelicht aan de hand van de volgende voorbeelden. Het spreekt vanzelf dat dit uitvoeringsvoorbeelden zijn waartoe de uitvinding niet is beperkt. Alle in de aanvraag genoemde delen en percentages zijn gewichtsdel en gewichtspercentages, tenzij anders vermeld.

30 De volgende methoden werden gebruikt bij het bepalen van de eigenschappen van de polyurethaan films en/of de daarmee vervaardigde waterdichte kleding, schoenen, tenten, matrasovertrekken e.d.

- A. Bepaling van de waterdampdoorlaatbaarheid (WVP) bij een watertemperatuur van 30°C en een luchttemperatuur van 21°C en 60% RV volgens ASTM E96-66 (Procedure B).
- 5 B. Bepaling van de waterdichtheid (WT) door meting van de hoeveelheid water in ml/m<sup>2</sup>. 24 uur die door een aan beide zijden met water bedekte film wordt doorgelaten bij een drukverschil van 80 kPa.
- C. Bepaling van de blijvende plastische deformatie (BPD) volgens de navolgende methode.
- 10 In een trekbank wordt een 25 mm breed membraan gespannen met een inspanlengte van 50 mm. De strook wordt 100% uitgetrokken met een snelheid van 100% per minuut, hetgeen bij voornoemde inspanlengte overeenkomt met 50 mm/min. Na uittrekking treedt de klem weer terug naar de begintoestand. Na 5 minuten wachttijd
- 15 wordt vervolgens een tweede cyclus gestart. Uit de tweede curve kan de blijvende plastische deformatie worden afgelezen. Deze is uitgedrukt in het percentage dat blijvend is uitgerekt.
- D. Bepaling van de scheursterkte met een Elmendorf tester volgens ASTM D1922.
- 20 E. Bepaling van de kracht-rek eigenschappen volgens ISO 1184:
- a) de breukspanning (BS) in MPa, zowel in de langs- als in de dwarsrichting, LR en DR,
  - b) de breukrek (BR) in %, zowel in de langs- als in de dwarsrichting, LR en DR.

25

Voorbeeld I

In een reactor van 1500 l werd 40,7 kg 4,4'-difenylmethaandiisocynaat (MDI) voorgelegd en na spoelen met stikstof verwarmd tot ongeveer 80°C. Vervolgens werd langzaam 44,8 kg polyethyleenoxideglycol met een

30 gemiddeld molecuulgewicht van 2000 (PEG2000), dat eveneens op 80°C was verhit, toegevoegd. Toen al het PEG2000 was toegevoegd, werd in het reactiemengsel 0,5 kg Irganox 1010 en 1 kg Tinuvin 765 (beide ex

Novartis) opgenomen, waarna snel en onder goed roeren een mengsel werd toegevoegd van 12 kg 1,4-butaandiol en 2,47 kg gepropoxyleerd bisfenol A in de vorm van Dianol 320<sup>®</sup> (ex Akzo Nobel). Het verkregen mengsel werd onmiddellijk hierna uitgegoten in een ondiepe vorm en na 24  
5 uur uitharding op de bekende wijze gesneden en gemalen tot een granulaat en vervolgens met een dubbelschroef(meng)extruder verwerkt tot korrels. Het verwekingspunt van het aldus verkregen polymeer A werd met behulp van TMA vastgesteld op 186°C.

Met behulp van een extruder die voorzien was van een vlakke spuitkop  
10 werd uit dit polymeer een 18 µm dikke film vervaardigd.

#### Voorbeeld II (vergelijkingsvoorbeeld)

Op analoge wijze als in voorbeeld I is aangegeven werd een polyurethaan B bereid, met dien verstande, dat het Dianol 320<sup>®</sup> geheel vervangen was  
15 door 1,4-butaandiol.

Het verwekingspunt van dit polymeer was 145°C.

Ook uit dit polymeer werd een film vervaardigd met een dikte van circa 20µm. Het resultaat van de metingen aan de polyurethaanfilm van voorbeeld I en van het vergelijkingsvoorbeeld is weergegeven in tabel 1.

Tabel 1

Eigenschap	Polyurethaan B	Polyurethaan A (uitv.)
dikte in $\mu\text{m}$	18,6	17,9
WDD in $\text{g/m}^2 \cdot 24 \text{ hr}$	2540	2555
WT in $\text{ml/m}^2 \cdot 24 \text{ hr}$	640	335
BPD % (blijvende plastische deformatie)		
LR	4,1	5,9
DR	3,9	5,9
Scheursterkte in N (berekend voor film van 15 $\mu\text{m}$ ) LR	0,49	0,62
DR	0,48	0,70
Breukspanning in MPa		
LR	35	29
DR	36	31
Breukrek in %		
LR	569	467
DR	603	518

Uit de in Tabel 1 vermelde resultaten blijkt duidelijk dat de waterdichtheid van de polyurethaanfilm volgens de uitvinding significant beter is dan die van de polyurethaanfilm waarin geen aralifatisch diol is opgenomen. Tegelijkertijd zijn ook andere fysische eigenschappen zoals het smeltpunt en de scheursterkte zowel in lengte als in dwarsrichting verbeterd. Ook vertonen de films volgens de uitvinding veel minder contactadhesie (verkleaving) dan bij de bekende polyurethaanfilms het geval is.

Voorbeeld III

Op analoge wijze als in voorbeeld I is aangegeven zijn een aantal polyurethanen bereid van de volgende samenstelling:

5

Tabel 2

Polymeer	PEG 2000 gew. %	MDI gew. %	butaan- diol-1,4 gew. %	Dianol 320 gew. %	Dianol 220 gew. %	Tf TMA °C	contact adhesie
C	44	41	11	4		181	++
D	42	41	10	7		196	++
E	49	36	11		4	178	++

Uit de in tabel 2 vermelde resultaten blijkt duidelijk het verhoogde smeltpunt en de sterk verminderde contactadhesie (verkleving) van de polyurethaanfilms volgens de uitvinding.

Conclusies

1. Niet poreuze, waterdichte film met een waterdampdoorlaatbaarheid van ten minste  $1000 \text{ g/m}^2$  dag bepaald bij  $30^\circ\text{C}$  en 50% RV volgens ASTM E96-66 op basis van een thermoplastisch polyurethaan dat is samengesteld uit een polyetherglycol, een polyisocyaanaat en een ketenverlenger, bij een verhouding NCO tot actief waterstofatoom van 0,9 tot 1,2, met het kenmerk, dat het polyurethaan is samengesteld uit
- a) 40 tot 52 gew.% polyetherglycol, berekend als polyethyleenoxideglycol, met een gemiddeld molecuulgewicht van 800 tot 4000 en een atomaire verhouding van koolstof tot zuurstof tussen 2,0 en 4,3, waarbij ten minste 30 gew.% van het polyurethaan wordt gevormd door een polyetherglycol met een atomaire verhouding van koolstof tot zuurstof tussen 2,0 en 2,4,
- b) 30 tot 45 gew.% polyisocyaanaat, berekend als 4,4'-difenylmethaan diisocyaanaat,
- c) 0,5 tot 10 gew.% aralifatisch diol met de formule
- $$\begin{array}{c} \text{Q} \qquad \qquad \qquad \text{Q} \\ | \qquad \qquad \qquad | \\ \text{H}(\text{OHC}-\text{CH}_2)_m\text{O}-\text{C}_6\text{X}_4-(\text{Y})_k-\text{C}_6\text{X}_4-\text{O}-(\text{CH}_2\text{CHO})_n\text{H} \end{array}$$
- waarin  $k = 0$  of  $1$ , waarbij als  $k = 1$ , Y een methyleen of isopropylideengroep voorstelt,
- Q de betekenis heeft van een H-atoom of van een  $\text{CH}_3$ -groep,  $\text{C}_6\text{X}_4$  van een fenyleengroep waarin X is waterstof of een chloor of broomatoom en m en n onafhankelijk van elkaar een geheel getal  $\geq 1$  voorstellen, waarbij  $m + n \leq 10$ , en
- d) 5 tot 20 gew.% laagmoleculaire ketenverlenger, berekend als 1,4-butaandiol, verminderd met de hoeveelheid aralifatisch diol.

2. Niet poreuze polyurethaan film volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat het molecuulgewicht van het polyetherglycol is gelegen tussen 1000 en 3000.
- 5 3. Niet poreuze polyurethaan film volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat het gewichtspercentage polyetherglycol is gelegen tussen 41 en 50.
- 10 4. Niet poreuze polyurethaan film volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat het gewichtspercentage polyisocyanaat, berekend als 4,4'-difenylnmethaandiisocyanaat, is gelegen tussen 35 en 42 gew.%.  
5. Niet poreuze polyurethaan film volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat het polyetherglycol geheel bestaat uit polyethyleenoxide glycol met een gemiddeld molecuulgewicht van ongeveer 2000.
- 15 6. Niet poreuze polyurethaan film volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat in het aralifatisch diol  $k = 1$  en Y een isopropylideengroep voorstelt, terwijl Q en X de betekenis hebben van een H-atoom en  $m$  en  $n = 1$ .
- 20 7. Niet poreuze polyurethaan film volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat in het aralifatisch diol  $k = 1$  en Y een isopropylideengroep voorstelt, terwijl Q de betekenis heeft van een  $\text{CH}_3$ -groep, X van een H-atoom en  $m$  en  $n = 1$ .
- 25 8. Niet poreuze polyurethaan film volgens conclusie 6, met het kenmerk, dat het aralifatisch diol aanwezig is in een hoeveelheid van 1 tot 8 gew.%.  
30

9. Niet poreuze polyurethaan film volgens conclusie 1, met het kenmerk, de laagmoleculaire ketenverlenger 1,4-butaandiol is.
- 5 10. Toepassing van een film volgens een of meer der voorgaande conclusies voor de vervaardiging daaruit van regenkleding of tenten.
11. Toepassing van een film volgens een of meer der conclusies 1 - 9 voor de vervaardiging van stoelen.
- 10 12. Toepassing van een film volgens een of meer der conclusies 1 - 9 voor de vervaardiging van schoenen, in het bijzonder sportschoenen.
13. Toepassing van een film volgens een of meer der conclusies 1 - 9 voor de vervaardiging daaruit van matrasovertrekken.
- 15 14. Toepassing van een film volgens een of meer der conclusies 1 - 9 voor de vervaardiging daaruit van spijkerdoek (underslating) voor dakbedekkingsconstructies.
- 20 15. Toepassing van een film volgens een of meer der conclusies 1 - 9 voor de vervaardiging daaruit van kleding voor medische toepassingen.
- 25 16. Toepassing van een film volgens een of meer der conclusies 1 - 9 voor de vervaardiging daaruit van wondbedekkingsmateriaal.